

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

K-2039

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 5月 2日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-135266

出 願 人
Applicant(s):

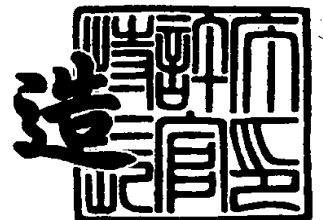
株式会社ブリヂストン



2001年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3102008

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-9886

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都武蔵村山市大南 1 - 4 5 - 2 3

 【氏名】 石野 裕一

【特許出願人】

 【識別番号】 000005278

 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

 【識別番号】 100086911

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 004787

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴルフボール用クリヤーペイント及びゴルフボール

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 片末端に水酸基を 2 個以上有する変性シリコンオイルを配合したことを特徴とするゴルフボール用クリヤーペイント。

【請求項 2】 請求項 1 において、該変性シリコンオイルの主鎖がポリジメチルシロキサンであることを特徴とするゴルフボール用クリヤーペイント。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、ベースポリマーとしてポリウレタン樹脂を含有することを特徴とするゴルフボール用クリヤーペイント。

【請求項 4】 請求項 3 において、該ポリウレタン樹脂がポリオールとイソシアネートと前記変性シリコンオイルとを反応させて得られるポリウレタン樹脂であり、該ポリオール 1 0 0 重量部に対する該変性シリコンオイルの割合が 0. 0 1 ~ 2 重量部であることを特徴とするゴルフボール用クリヤーペイント。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項において、該変性シリコンオイルの分子量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 0 であり、室温における粘度が $1 \sim 5 0 0$ $0.0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ で、水酸基価が $5 \sim 1 5 0 \text{ mg-KOH} / \text{g}$ であることを特徴とするゴルフボール用クリヤーペイント。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のゴルフボール用クリヤーペイントを表面に塗装したことを特徴とするゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、防汚性及び耐擦傷性に優れ、しかも表面の摩擦係数が小さく滑り性の高い塗装面を形成することができるゴルフボール用クリヤーペイントと、このようなクリヤーペイントを表面に塗布したゴルフボールに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ゴルフボールは、その構造上から、糸巻きボールとソリッドボールとの 2 種類に大別される。糸巻きボールは液体を含むゴム状の芯に、糸状ゴムを約 1 0 倍に

引き伸ばして巻き付け、カバーを被せたものである。また、ソリッドボールは硬質ゴムの固体球で、構造によってはワンピース、ツーピースなどの種類がある。

【0003】

いずれのゴルフボールにおいても、最外層を構成する素材表面には塗装が施される。この塗膜は一般的に白とクリヤーの2つの層から構成され、クリヤーペイント層が最表面となる。従来、このクリヤーペイント層は、ウレタン樹脂系のクリヤーペイントで塗膜形成されている。

【0004】

この塗膜にはさまざまな特性が要求され、例えば、まず、クラブフェースのインパクトで与えられる大きな衝撃力に耐え得る強靱性と、打撃に伴う変形に追従する可撓性が要求される。また、打撃されたボールが地上に落下する際、回転するボールは芝や泥土、小砂利などに激しく擦られ、摩耗による光沢の低下、傷付きによる泥土のめり込み、芝による草汁の付着などの現象が起きるが、近年、ゴルフボールには、使用後であっても美観上の見た目の白さや光沢が求められていることから、耐摩耗性、耐傷付き性に優れ、また、汚染され難く、泥などを拭き取った後には、元の光沢や白さを再び取り戻すことができることが理想とされる。

【0005】

しかしながら、従来のウレタン樹脂系のクリヤーペイントを最表面とするゴルフボールでは、使用後に汚れが目立ち、特に油汚れや草汁などは濡れ雑巾などで拭き取っても取れず、また、摩擦や衝撃によって付いた細かい傷の中に汚れが入り込むため簡単には元の白さや光沢が戻らないのが現状である。

【0006】

このため、柔軟で伸びが大きい耐擦傷性の塗料が求められるが、このような塗料を用いるとボール表面の摩擦力が大きくなり、例えば大量のゴルフボールを回収して搬送する練習場などでは、ゴルフボール同士が摩擦力のために密着して搬送路などに詰まり、ブロッキング現象と呼ばれるトラブルが起こりやすい。

【0007】

特開平5-269221号公報には、水酸基含有有機変性ポリシロキサンを塗

料中に含有させたウレタン系クリアー塗料を用いることにより、塗膜の耐衝撃性を維持したまま、長期的に滑り性に優れたゴルフボールを得ることができるとの記載がある。この特開平 5 - 2 6 9 2 2 1 号公報では、水酸基含有有機変性ポリシロキサンとして、具体的には水酸基含有ポリエステル変性ポリシロキサン Byk - 3 7 0 (ビックケミー ジャパン 株式会社製) を用いている。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この特開平 5 - 2 6 9 2 2 1 号公報に記載される塗料では、次のような欠点がある。即ち、表面滑り性を付与する役割を果たす水酸基含有有機変性ポリシロキサンは、バインダー樹脂と反応可能なものであるが、水酸基含有有機変性ポリシロキサンは界面活性が高いために表面に拡散しやすく、またその反応面から塗膜表面に残存する性質を持っている。特開平 5 - 2 6 9 2 2 1 号公報に記載される塗料では、水酸基含有有機変性ポリシロキサンのこのような性質により、表面滑り性に効果をもたらしている。しかし、ゴルフ練習場などではゴルフボールの汚れを落とすために洗浄剤に漬けたり、また雨水に晒されたりと、ゴルフボールは水に触れることが多い。ゴルフボールが水に触れると未反応の水酸基含有有機変性ポリシロキサンや、比較的低分子量の樹脂分(ポリシロキサンを含む)が、水中へ溶け出すことにより、表面滑り性が著しく低下する。特に、この水酸基含有有機変性ポリシロキサンは塗膜の表面に残存しやすいため、初期の表面滑り性の効果は大きいですが、水に晒されることにより、成分が溶出しやすく、溶出により水酸基含有有機変性ポリシロキサンが失われるために滑り性の効果が長続きしない。

【 0 0 0 9 】

本発明は上記従来の問題点を解決し、耐擦傷性に優れ汚れ難く、しかも、容易に汚れを拭き取ることができ、更に、表面の摩擦係数が小さく、表面滑り性に優れ、その効果が長期的に持続するクリアーペイント層を有するゴルフボールを提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

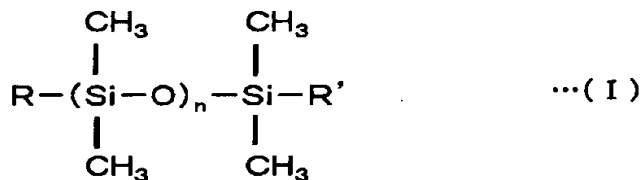
本発明のゴルフボール用クリヤーペイントは、片末端に水酸基を2個以上有する変性シリコンオイルを配合したことを特徴とする。

【0011】

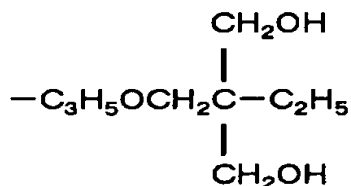
本発明において、片末端に水酸基を2個以上有する変性シリコンオイルとしては好ましくは下記のようなポリジメチルシロキサンの片末端に水酸基を有するものが挙げられる。

【0012】

【化1】



上記(I)式中、Rはメチル基、ブチル基等の非反応性のアルキル基、R'は水酸基を2個以上有する官能基。例えば



が挙げられる。

【0013】

本発明で用いる片末端に水酸基を2個以上有する変性シリコンオイルは、ポリジメチルシロキサン等の主鎖の部分がシリコンオイルとしての特徴を有し、塗膜の滑り性や防汚性の向上に機能する。

【0014】

ところで、クリヤーペイントに配合したシリコンオイルによる滑り性や防汚性の効果を持続させるためには、シリコンオイルをクリヤーペイントのベースポリマーの架橋骨格中に安定に取り込み、塗膜（クリヤーペイント層）の表面へのシリコンオイルの偏析を防止することが必要となる。

【0015】

ゴルフボールのクリヤーペイントのベースポリマーは、一般に、ポリエステルポリオールとイソシアネートを原料とするウレタン樹脂であり、ベースポリマーのポリウレタン骨格の中に取り込み、シリコンオイルを配合することによる架橋密度の低減を抑制するためには、シリコンオイルが末端に少なくとも2個以上の水酸基を持つことが好ましい。即ち、片末端に2個以上の水酸基を有する変性シリコンオイルであれば、イソシアネートと効率的に反応し、ベースポリマーのウレタン3次元構造の中に容易に組み込まれ、塗膜中に安定に存在するようになる。このため、本発明によれば、未反応成分が多く、表面に偏析し易い特開平5-269221号記載の水酸基含有有機変性ポリシロキサンと異なり、変性シリコンオイルが摩耗や水洗いによっても損なわれることなく、表面の滑り性を長期間維持することが可能となる。

【0016】

本発明において、クリヤーペイントのベースポリマーのポリウレタン樹脂がポリオールとイソシアネートと前記変性シリコンオイルとを反応させて得られるポリウレタン樹脂であり、ポリオール100重量部に対する変性シリコンオイルの割合が0.01～2重量部であることが好ましい。

【0017】

また、用いる変性シリコンオイルは分子量が500～50000であり、室温における粘度が $1 \sim 50000 \text{ mm}^2/\text{s}$ で、水酸基価が $5 \sim 150 \text{ mg-KOH/g}$ のものが好ましい。

【0018】

本発明のゴルフボールは、このような本発明のゴルフボール用クリヤーペイントを表面に塗装したことを特徴とするものであり、耐擦傷性に優れ汚れ難く、しかも、容易に汚れを拭き取ることができ、更に、表面滑り性に優れ、その効果が長期的に持続する。

【0019】

【発明の実施の形態】

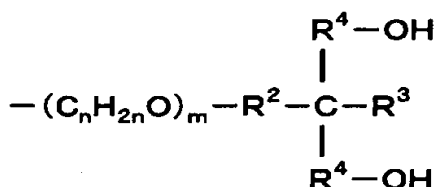
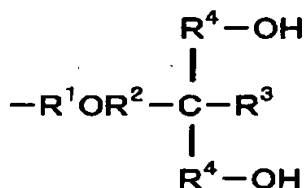
以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0020】

まず、本発明でクリヤーペイントに配合する、変性シリコーンオイルについて説明する。本発明で用いる変性シリコーンオイルは、片末端に水酸基を2個以上有する変性シリコーンオイルであり、好ましくは、前記(I)式に示されるような、ポリジメチルシロキサンを主鎖とし、一方の末端がメチル基、ブチル基等のアルキル基であり、他方の末端に水酸基を2個以上有する官能基が結合したものが好ましい。ここで片末端の、水酸基を2個以上有する官能基としては、前述の官能基の他、下記一般式で表されるもの等が挙げられ、変性シリコーンオイルとしては1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

【0021】

【化2】



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^4$: 炭素数1~10のアルキレン基

R^3 : 水素又は炭素数1~10のアルキル基

【0022】

なお、この変性シリコーンオイルは、分子量が500~50000程度であることが好適であり、室温の粘度は $1 \sim 50000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものがクリヤーペイントへの溶解性の面で好ましく、水酸基価は $5 \sim 150 \text{ mg-KOH/g}$ のものが反応性の面で好ましい。

【0023】

この変性シリコーンオイルの配合の方法としては、ベースポリマーのポリウレタン樹脂の原料成分の1つであるポリオール成分に配合され、配合部数がポリオ

ール100重量部に対し0.01～2重量部であることが好ましい。即ち、本発明のクリヤーペイントはポリウレタン樹脂をベースポリマーとし、このポリウレタン樹脂がポリオールとイソシアネートと上記変性シリコーンオイルとの反応で得られ、変性シリコーンオイルの割合がポリオール100重量部に対して0.01～2重量部であることが好ましい。変性シリコーンオイルの割合がこの範囲よりも少ないと、変性シリコーンオイルを配合したことによる滑り性その他の改善効果を十分に得ることができず、多いと下地との密着が悪くなる。

【0024】

このように、変性シリコーンオイルをポリウレタン樹脂原料として配合する場合、変性シリコーンオイルの溶解性を上げるために、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤で希釈することが好ましい。

【0025】

なお、ポリウレタン樹脂原料のポリオール及びイソシアネートとしては、通常のウレタン系塗料に使用されるものを用いることができ、例えば、次のようなものが例示される。

【0026】

〔ポリオール〕

脂肪族、脂環族、脂肪芳香族多価アルコール。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトール等。またこれらのアルコールを開始剤としてオキシラン基を有する炭化水素基、即ちエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等で変性したポリマー（ポリエーテル）ポリオール、及びアルキルアミン、アルカノールアミンを開始剤としてオキシラン基を有する炭化水素で変性したアミルポリマーポリオール、オキシラン基を含有するエポキシ樹脂やエポキシ化油を水又はアルカノールアミンにて開環させたポリマーポリオール。その他、上記アルコールを開始剤としてε-カプロラク톤のラクトン類を開環重合反応させて得られるラクトンポリオール、上記多価アルコールと公知の1種又はそれ以上の多価カルボン酸、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸

、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸又はこれらの酸無水物と反応させて得られるポリエステルポリオール等、及び公知の油、ヒマシ油、又は各種脂肪酸を用い、多価アルコールとのエステル交換又はエステル化と前記多塩基酸とのエステル化により合成されるアルキドポリオール等。

【0027】

ポリオールとしては、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリルモノマーを共重合して得られるアクリルポリオールやポリエステルポリオールが好ましく、いずれも分子内に水酸基を2個以上有するものが好ましい。

【0028】

〔イソシアネート〕

脂肪族系、脂環族系、脂肪芳香族系の各ポリイソシアネート。脂肪族系のポリイソシアネートとしては、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-又は2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート（リジンイソシアネート）等が挙げられ、脂肪族ポリイソシアネートとしては、1, 3-又は1, 4-ジイソシアネートシクロヘキサン、1, 3-又は1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、イソプロピリジルービス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられ、脂肪芳香族系としては、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4, 4'-ビス（イソシアネートメチル）ジフェニルメタン等が挙げられる。その他、上記ジイソシアネートとポリオールとの付加反応化合物、及びジイソシアネートとピュレット又はイソシアヌレート環構造を有する三量体化合物、多量体化合物等が挙げられる。

【0029】

イソシアネートとしては特にヘキサメチレンジイソシアネートのような無黄変イソシアネートが好ましい。

【 0 0 3 0 】

上記ポリオールと変性シリコンオイルとを含むポリオール成分とイソシアネートとの反応比率は、 NCO/OH のモル比が0.5～1.5となるように配合するのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

本発明のクリヤーペイントをゴルフボールに塗装する方法には、特に制限はなく、常法に従って行うことができる。即ち、まず、ゴルフボールの被塗装面（未塗装面）を洗浄して表面清浄化処理した後、サンドブラストなどの物理的処理の後、酸処理などの化学処理が行われる。次に、白塗装し、更にマーキングを経てクリヤー塗装を施す。この塗装の方法は、空気吹き付け式塗装や静電塗装が一般的である。

【 0 0 3 2 】

本発明のクリヤーペイントをゴルフボールの表面に塗装して本発明のゴルフボールを製造するに当たり、このクリヤーペイントにより形成されるクリヤーペイント層の塗膜厚さは3～50 μm 程度とするのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明のゴルフボールとしては、糸巻きゴルフボール、ワンピースゴルフボールやツーピースゴルフボール等のソリッドゴルフボールのいずれであっても良いが、特に下地のボール自体に滑り性の問題があるワンピースゴルフボールに好適である。

【 0 0 3 4 】

また、本発明のクリヤーペイントは、下地処理されたゴルフボールに直接施しても、或いは下地処理された上に白エナメル塗装されたゴルフボールに最終仕上げとして施しても良い。また、ペイントは通常クリアーとされるが、必要によってはカラーペイントとすることもできる。

【 0 0 3 5 】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【 0 0 3 6 】

実施例 1、比較例 1

表 1 に示す配合の変性シリコンオイルを配合したウレタン系塗料を白塗装したワンピースボールにスプレー塗装し、60℃で90分乾燥硬化して、平均膜厚20μmのクリアー塗膜を形成した。このゴルフボールについて、下記方法により、砂摩耗試験と砂水摩耗試験を行い、結果を表 1 に示した。

〔砂摩耗試験〕 ボールミルの中にクリアー塗装したボールと砂を入れ8時間回転させた後、ボールを取り出し、外観を評価した。○は表面に傷の少ないものとして評価した。

〔砂水摩耗試験〕 ボールミル中にクリアー塗装したボールと水を入れ8時間回転させた後、ボールを取り出し、乾燥させ、ボール同士の滑り性を評価する。○はボール同士が密着しないもの、×はボール同士が密着するものとして評価した。

【 0 0 3 7 】

【表1】

| 例 | | 実施例1 | 比較例1 |
|-----------------|--|------|------|
| ポリウレタン樹脂配合（重量部） | ポリエステルポリオール ※1 | 100 | 100 |
| | 硬化剤 ※2 | 100 | 100 |
| | 溶剤（メチルイソブチルケトン） | 50 | 50 |
| | 変性シリコンオイル 片末端に水酸基を2個以上有する変性シリコンオイル ※3 | 0.25 | — |
| | 特開平5-269221号公報記載の水酸基含有有機変性ポリシロキサン ※4 | — | 0.25 |
| NCO/OHモル比 | | 1.0 | 1.0 |
| 評価 | 砂摩耗試験 | ○ | ○ |
| | 水砂摩耗試験 | ○ | × |

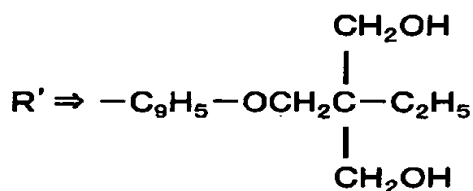
※1: 多塩基酸及び多価アルコールから得られたポリエステルポリオール

※2: ヘキサメチレンジイソシアネート

※3: 信越化学(株)製「X22-176F」

前記一般式(I)においてRがメチル基又はブチル基でR' が下記に示す構造であるもの。

粘度(23℃)500mm²/s, 水酸基価8mg-KOH/g



※4: ビッグケミージャパン(株)製「Byk-370」

【0038】

表1より、片末端に水酸基を2個以上有する変性シリコンオイルを配合したクリヤーペイントであれば、耐擦傷性に優れ、また滑り性の持続性に優れることがわかる。

【0039】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、耐擦傷性に優れ汚れ難く、しかも、容易

に汚れを拭き取ることができ、また、表面の摩擦係数が小さく、表面滑り性に優れ、その効果が長期的に持続するクリヤーペイント層を有するゴルフボールが提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐擦傷性に優れ汚れ難く、容易に汚れを拭き取ることができ、更に、表面の摩擦係数が小さく、表面滑り性に優れ、その効果が長期的に持続するクリヤーペイント層を有するゴルフボールを提供する。

【解決手段】 片末端に水酸基を 2 個以上有する変性シリコーンオイルを配合したゴルフボール用クリヤーペイント。このゴルフボール用クリヤーペイントを表面に塗装したゴルフボール。

特2001-135266

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2001-135266 |
| 受付番号 | 50100646764 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第八担当上席 0097 |
| 作成日 | 平成13年 5月 7日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成13年 5月 2日 |
|-------|-------------|

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

| | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月27日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都中央区京橋1丁目10番1号 |
| 氏 名 | 株式会社ブリヂストン |